

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-275631

⑤ Int.Cl.⁹

H 01 L 21/304

識別記号

3 4 1 L

庁内整理番号

8831-5F

⑬ 公開 平成2年(1990)11月9日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全7頁)

⑭ 発明の名称 基板の洗浄処理方法及びその装置

⑯ 特 願 平1-120172

⑰ 出 願 平1(1989)5月12日

優先権主張 ⑱ 平1(1989)1月11日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 平1-5096

㉑ 発 明 者 田 中 真 人 滋賀県彦根市高宮町480番地の1 大日本スクリーン製造株式会社彦根地区事業所内

㉒ 出 願 人 大日本スクリーン製造株式会社 京都府京都市上京区堀川通寺之内上る4丁目天神北町1番地の1

㉓ 代 理 人 弁理士 北 谷 寿一

明 細 書

1. 発明の名称

基板の洗浄処理方法及びその装置

2. 特許請求の範囲

1. 基板をフッ化水素を含む表面処理剤で処理する工程と、所要の洗浄剤で基板の表面を洗浄処理する工程と、純水洗浄液で基板をリンスする工程と、基板表面を液切り乾燥する工程とを含む基板の洗浄処理方法において、

上記洗浄剤がコリン又はコリン誘導体又は両者の混合物を含み、基板の表面を親水化して洗浄することを特徴とする基板の洗浄処理方法

2. 複数の処理槽を順次配置し、各処理槽内に基板を載置して水平回転するスピンドルと所要の表面処理剤を吐出するノズルを設け、基板搬送手段で基板を各処理槽内のスピンドルに向けて搬入及び搬出するように構成し、先行の第1処理槽内では、フッ化水素を含む表面処理剤で基板の表面処理をし、

第1処理槽に後続の第2処理槽内ではコリン又はコリン誘導体又は両者の混合物を含む洗浄液で基板の表面を親水化して洗浄し、

第2処理槽又は後続の処理槽内で純水によるリンス及び液切り乾燥するように構成したことを特徴とする基板の洗浄処理装置

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

この発明は、半導体基板等の薄片状基板(以下ウエハと称する)の湿式洗浄処理方法及びそのための装置に関するもので、特に薄膜作成工程における前処理としてのウエハ洗浄方法及びそのための装置に関する。

<従来の技術>

一般に、ウエハの加工工程で受ける汚染を次工程へ持ち込まないようにするため、主要微細加工の前処理として洗浄処理工程が組み込まれている。

例えばウエハの表面に薄膜を形成する場合、その前処理である洗浄処理工程において、パーティクル、有機物、無機物等の全ての有害汚染物質を

除去する必要がある。

この種の洗浄処理方法の必要性は、「薄膜作成の基礎」(昭和63年6月15日、日刊工業新聞社第2版発行)の106ページに記載されている。

即ち、成膜工程の前処理としては、ピンホールの原因となり易いダストの除去、膜とウエハとの付着力を弱める油脂類(有機物)の除去、及びウエハ表面からの膜の剥離の原因となる無機物、自然酸化膜の除去が必要であることが記載されており、そのためダストの除去にはブラッシング、高圧ジェット洗浄、超音波洗浄が実施され、有機物の除去には酸又はアルカリによる洗浄が実施され、無機物または自然酸化膜の除去には希弗酸による洗浄が実施されている。

第3図はその一例を示すフローチャートであり、同図(A)は洗浄処理工程を、(B)はウエハの洗浄状態を示す。

前段洗浄処理工程 S_0 では有機溶媒で油脂類等を除去し、次に、フッ素含有液処理工程 S_1 ではウエハの表面に形成された酸化皮膜を除去し、次

という問題があり、成膜処理前にかかる自然酸化膜が生成すると、成膜時に剥離現象を生じる。

さらに、ウエハ表面に無機質等の不純物を残留させた状態で自然酸化膜が生成した場合にはその不純物を容易に除去できなくなる問題がある。

ウエハ表面をフッ酸処理後、このウエハ表面にコロイド状微粒子や金属微粒子等の無機物が付着することを防止する手段として、従来特開昭63-48830号公報(発明の名称「半導体表面処理方法」)に開示された如き方法が知られている。

それはウエハ表面を希フッ酸により処理した後、トリアルキル・アンモニウム・ハイドロキサイド水溶液と過酸化水素との混合液によって処理する方法であるが、成膜処理工程の前処理で過酸化水素を使用すると酸化膜が再形成される問題がある。

本発明はこのような事情に鑑みてなされたもので、上記問題点を解消して不純物の除去率を大幅に向上させることを技術課題とする。

<課題を解決するための手段及びその作用>

本発明は上記課題を解決する基板の洗浄処理方

のリンス工程 S_2 では純水でリンスしている。

<発明が解決しようとする課題>

従来の洗浄処理では、フローチャート(第3図)におけるリンス工程 S_2 でフッ素含有液が除去されたウエハの表面はシリコンウエハが露出し、活性化しているため、フッ酸処理で生成されたフッ化シリコン SiF_4 と水が反応してできたコロイド状の酸化シリコン SiO_2 が付着し易いという問題があり、かかるコロイド状の微粒子がウエハ表面に残留すると、シミ状の汚れやヘイズ(Haze)と称するくもり状の汚れを形成することがあった。

第2の問題点として、露出したシリコンウエハ表面は疎水性であるため、リンス工程 S_2 において純水の表面張力により水滴13が発生し、その気液相界面に集まったコロイド状微粒子がスピンドライ工程 S_3 の液切りの際にウエハ表面に付着し、ウエハ表面を再汚染すると言う問題があった。

また、第3の問題点としてウエハを長時間酸素含有雰囲気中に放置すると、自然酸化膜を生成す

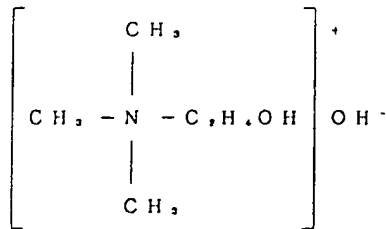
法及びその装置を提供するもので、以下のように構成される。

第1の発明は第1図(A)に示す $S_1 \sim S_3$ の工程から成り、第3図に示した従来の洗浄処理方法におけるフッ素含有液処理工程 S_1 とリンス工程 S_2 との間に第1図中のステップ S_{1-1} の工程を挿入したことを特徴としている。

即ち、第1図に示すように、フッ化水素含有剤処理工程 S_1 においてウエハ表面の自然酸化膜(SiO_2)をフッ化水素を含む表面処理剤で除去し、コリン洗浄処理工程 S_{1-1} において、コリン又はコリン誘導体または両者の混合物を含む洗浄剤でウエハを洗浄することを特徴としている。

なお、フッ化水素含有剤処理工程 S_1 は、いわゆるウェット処理及びベーパー処理の両方を含む。当該処理液を蒸気にする事で、その処理液中に含まれているパーティクルを排除し得るから、ベーパー処理によればそれだけ不純物の排除率が向上することになる。この点はコリン洗浄処理においても同様である。

例えばコリンは下記の化学的構造を有し、



その純度は高く、不要な重金属や不純物の含有量は極めて少ないうえ、その水酸基(OH)によってウエハ(シリコンS₁)を極めて薄くエッチングするとともに、ウエハ表面を水酸基(OH)で覆い親水性にするという性質を備える。コリン誘導体の性質も同様である。従って第1図(B)に示すように、

- ①ウエハ表面に残留するフッ素イオンF⁻やその他の不純物はコリンの陽イオン[]⁺と結合して除去し易くなる(同図S₁₁)。
- ②露出したウエハ表面にコリンの水酸基OH⁻が結合し、次いでその水酸基OH⁻に水分子H₂Oが結合しウエハ表面に水分子層が形成される(同図S₁₂)。これによりウエハ表面は安定した親

基板搬送手段で基板を各基板処理槽内のスピンドライ工程S₂に向けて搬入及び搬出するように構成し、

第1処理槽内では、フッ化水素を含む表面処理剤で基板の表面処理をし、

第2処理槽内ではコリン又はコリン誘導体又は両者の混合物を含む洗浄剤で基板の表面を親水化して洗浄し、

第2処理槽又は後続の処理槽内で純水によるリンス及び液切り乾燥するように構成したことを特徴とするものである。

本装置では、フッ化水素含有剤処理を第1処理槽内で、コリン洗浄処理及びリンスないしスピンドライ処理を第1処理槽とは別の第2処理槽内で行うように構成されており、先行する第1処理槽内のフッ化水素含有処理剤の雰囲気、それ以後のステップに持ち込まれるおそれはない。なお、コリン洗浄処理の内容及びその作用は上記第1の発明において説明したのと同様であり、重複する記載を省く。

<実施例>

水性を呈し容易に酸化膜が形成されない。

③純水によるリンス工程S₃において、純水の気液相界面にコロイド状粒子が吸着される(同図S₃₁)、ウエハ表面が親水性であるため、従来例のように液滴を形成することはない。

また、リンス工程S₃において、ウエハを回転させてウエハ表面上の洗浄液を遠心力で振り飛ばすが、このとき純水の粘性により、気液相界面に近いほど洗浄液の移動速度は速い(同図S₃₂)。

④従って、スピンドライ工程S₄ではコロイド粒子が吸着された表面部分が先に振り飛ばされることになり(同図S₄₁)、スピンドライ工程を終了した段階では、ほぼ完全に不純物が除去される(同図S₄₂)。

第2の発明は、上記洗浄処理方法を具体化した装置を提供するもので、以下のように構成される。

即ち、複数の基板処理槽を順次配置し、各基板処理槽内に基板を載置して水平回転するスピンドライ工程と所要の表面処理剤を吐出するノズルを設け、

第2図は本発明に係る基板の洗浄処理方法を具体化した実施例装置の概要図である。

この洗浄処理装置は前段の洗浄処理工程S₀と後続のフォトリソ塗布工程Hとの間に配置されている。

即ち、第1処理槽1と第2処理槽2とをウエハWの処理順に配置し、各処理槽1・2内にウエハWを載置して水平回転するスピンドライ工程3・3と所要の表面処理剤を吐出するノズル4、4a・4bを設け、各処理槽内1・2の前後にアーム水平回転式の基板搬送手段5・5・5を配置し、ウエハWを各処理槽1・2内のスピンドライ工程3・3に向けて搬入・搬出するように構成し、第1処理槽1内では第1図中のフッ化水素含有剤処理工程S₁に相当する処理を、第2処理槽2内ではコリン洗浄処理工程S₂₁～スピンドライ工程S₄に相当する処理をなすように構成されている。

なお、第2図中各処理槽1・2のウエハ搬入口6a及びウエハ搬出口6bには図示しないシャック機構が付設され、又処理槽1・2の下部には、

排液用ドレン7及び図示しない排気管が付設されており、先行処理槽内の雰囲気の後続処理槽内に持ち込まないように構成されている。

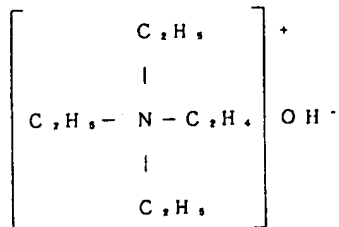
第1処理槽1内のノズル4は給液ポンプP₁を介してフッ化水素含有液タンクT₁に接続され、スピンチャック3で保持・回転されるウェハW上にフッ化水素を含む表面処理液10を吐出供給するように構成されており、この第1処理槽1内では第1図中のフッ化水素含有剤処理工程S₁に相当する工程、つまりウェハ表面に形成された自然酸化膜(SiO₂)をフッ化水素含有液10で除去する処理が行われる。ちなみに、このウェット処理用として5%のフッ化水素含有液が用いられる。

なお、上記ノズル4はフッ化水素含有剤としてフッ化水素含有液10を吐出するものであるが、フッ化水素含有蒸気を吐出するものに代替させることもできる。この場合には給液ポンプP₁及びフッ化水素含有液タンクT₁に代えて、フッ化水素含有蒸気供給手段が用いられる。ちなみに、こ

ロ状粒子を生成するとともに、ウェハ表面をコリンの水酸基OH⁻で覆い、これが水の分子(H₂O)と結合してウェハ表面を親水性にする(同図(B)-S_{1,2})。

なお、上記ノズル4aはコリン洗浄剤として純水中にコリン又はコリン誘導体を含む洗浄液を吐出するものであるが、コリン洗浄蒸気を吐出するものに代替させることもできる。この場合には、給送ポンプP_a及びコリン処理液タンクT_aに代えてコリン洗浄蒸気供給手段が用いられる。

コリン誘導体としては、下記化学構造式を有するトリ・エチル・アンモニウム・ハイドロキシド、

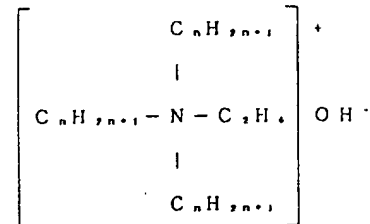


または、トリ・アルキル・アンモニウム・ハイドロキシド

のペーパ処理用として、フッ化水素と水とから成る共沸組成濃度約39%の蒸気をチッ素により加圧して供給する。

かかるペーパ処理によれば、パーティクルの除去率が向上する。その理由は、フッ化水素と水とから成る処理液を共沸組成物の蒸気にすることで、その処理液中に含まれるパーティクルをほぼ100%排除することができるからである。

第2処理槽2内の2個のノズル4a・4bはそれぞれ給送ポンプP_a・P_bを介してコリン処理液タンクT_a及び純水タンクT_bに接続され、コリン処理液11及び純水を別々に吐出するように構成されており、この第2処理槽2内では第1図中のコリン洗浄処理S_{1,1}、純水によるリンス処理S₂及びスピン・ドライ処理S₃が順次自動的に行われる。上記コリン洗浄処理工程S_{1,1}では、純水中にコリンまたはコリン誘導体又は両者の混合物を含む洗浄液11でウェハの表面を極めて薄くエッチングし、フッ素イオンF⁻や無機物がコリンの陽イオンと結合して(第1図(B)-S_{1,1})コロイ



等をふくむものがあり、前記コリンと同等の性質を備える。

リンス工程S₂では上記コリン洗浄処理工程S_{1,1}にて生成されたコロイド状粒子がウェハ表面の純水層Hの気液相界面に引き付けられ、この気液相界面の近傍ではコロイド状粒子の濃度が高くなっている(同図(B)-S_{2,1})。

ここで、ウェハ表面の純水による洗浄とスピンチャックによるウェハの回転を数回繰り返す、気液相界面に集積されているコロイド粒子を洗浄液とともに遠心力で振り飛ばす(同図-S_{2,2})。これによりウェハ表面の不要なパーティクルは完全に除去される。

スピン・ドライ工程S₃では純水の供給を止め、スピンチャックを高速回転させ、ウェハWに付着

している純水洗浄液を切り、乾燥する（同図－S₁₁、S₁₂）。

ちなみに、上記洗浄処理装置を用いて行ったテストデータを下表に示す。なお、テスト条件は表中に表すようにフッ化水素含有剤処理工程S₁₁、リンス工程S₁₂、及びスピン・ドライ工程S₁₃を同一条件とし、洗浄処理工程S₁₁の内容のみを変化させ、スピン・ドライ工程S₁₃を終えた直径6"のウェハ表面に残留する0.28μm以上のパーティクル個数をパーティクルカウンタで計数している。

以下余白

テスト条件（第1図（A）のフローチャート）

S₁₁: 5%のフッ化水素含有液供給。

1000rpm, 60sec.

スピン・ドライ 3000rpm, 5sec.

S₁₂: 20rpm, 10sec.

S₁₃: 純水リンス 1000rpm, 60sec.

S₁₄: スピン・ドライ 3000rpm, 20sec.

テスト結果

NO.	S ₁₁ の内容	表面状態	パーティクル個数
1	コリン洗浄	親水性	44
2	NH ₄ OH	疎水性	164
3	IPA	疎水性	134
4	界面活性剤	疎水性	111
5	純水のみ	疎水性	136
6	NaOH	疎水性	136
7	H ₂ O ₂	一部親水性	1105
8	HNO ₃	一部親水性	1383

上記テスト結果から明らかなように、処理工程S₁₁でコリン洗浄処理を行うことにより、極めて高い洗浄効果を得ることができる。

また、上記テスト条件のうち、フッ化水素含有剤処理工程S₁₁のみを前記ペーパー処理に変更し、約10rpmの回転速度で60秒間処理した場合には、コリン洗浄処理液後のパーティクル個数は10個以下となった。このことは、ペーパー処理によってパーティクルの除去率がさらに向上することを意味している。

なお、上記実施例装置では第2処理槽2内でコリン洗浄処理工程S₁₁～スピン・ドライ工程S₁₃までの処理をなすものについて例示したが、これに限るものではなく、第2処理槽に続いて第3処理槽等を順次配置し、第2処理槽内ではコリン洗浄処理S₁₁のみを行い、第3処理槽以降でリンス工程S₁₂～スピン・ドライ工程S₁₃を行うようにしてもよい。

また、上記実施例装置では、アーム回転式の基板搬送手段を用いるものについて例示したが、こ

れに代えて、ベルト搬送式のものを用いることもできる。

<発明の効果>

以上の説明で明らかなように、本発明ではフッ化水素含有剤による処理の後で、コリン洗浄処理を行うようにしたので、以下の効果を奏する。

(イ) ウェハ表面に残留するフッ素イオンやその他の不純物はコリンの陽イオンと結合して除去し易くなり、従来例のように過酸化水素を使用することによる酸化膜再生成の問題がなく、コリン洗浄によりウェハ表面をライトエッチして不要な無機物等を除去できる。

(ロ) コリンの水酸基で親水化されたウェハを回転させながら洗浄するため、コロイド状粒子の濃度が高い気液相界面の洗浄液を遠心力によって速やかに除去し、効率的にコロイド状粒子を洗浄除去できる。

(ハ) フッ素を含む表面処理とコリン又は純水による洗浄処理とを異なる室で行うため、フッ素を含む表面処理中に水との反応により不要なコ

ロイドケイ酸を生成することがなく、洗浄処理中にフッ素を含むミストがウエハ表面に再付着することもない。

(ニ) したがって、成膜工程の品質を極めて優れたものとすることができる。

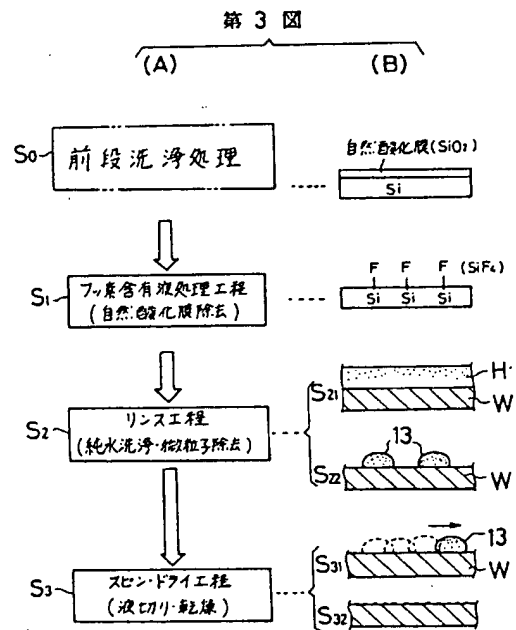
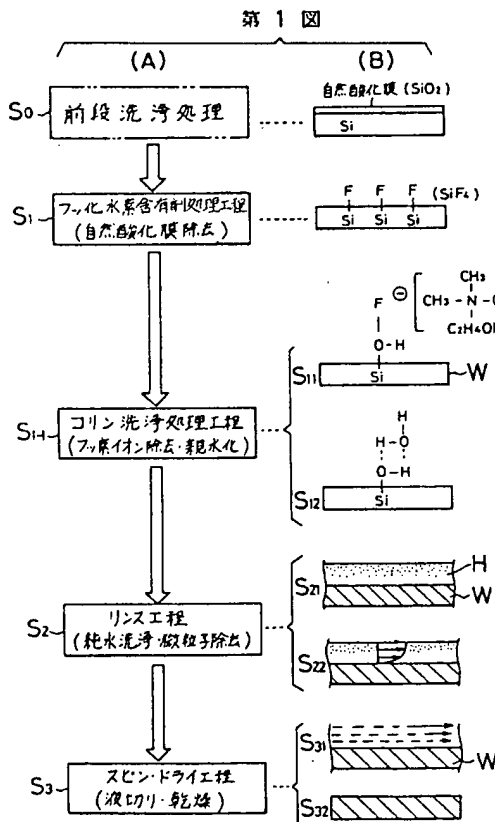
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明に係る基板の洗浄処理方法を示す工程図、第2図はその洗浄処理方法を具体化した洗浄処理装置の概要図、第3図は従来の洗浄処理方法を示す工程図である。

W・・・半導体基板（ウエハ）、S₀・・・フッ化水素含有剤処理工程、S₁・・・コリン洗浄処理工程、S₂・・・リンス工程、S₃・・・スピンドライ工程、1・・・第1処理槽、2・・・第2処理槽、3・・・スピンドライ工程、4・4a・4b・・・ノズル、5・・・基板搬送手段、10・・・フッ化水素含有剤、11・・・洗浄剤。

特許出願人 大日本スクリーン製造株式会社

代理人 北谷 寿



第2図

